

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-217421
(43)Date of publication of application : 27.08.1993

(51)Int.CI. H01B 1/16
C04B 37/02
H05K 1/09

(21)Application number : 04-022220 (71)Applicant : NIPPON STEEL CORP
(22)Date of filing : 07.02.1992 (72)Inventor : HIRAI NAOKI
OKAMOTO AKIRA

(54) COMPOSITION FOR METALLIZATION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a composition for metallization suitable for a ceramic substrate, in particular, the one consisting of aluminium nitride as a main component utilized for a ceramic package or a hybrid integrated circuit (hybrid IC).

CONSTITUTION: In a composition consisting of copper powder and glass powder for metallization, mixed powder consisting of bismuth oxide, silicon oxide, boron oxide, lead oxide, and aluminium oxide, is primarily melted and is glazed, and this is used as the glass powder. At least any one of oxides of chrome, calcium, zinc, and of titanium is added to the glass powder and they are mixed together, to stabilize bismuth. Metallization of excellent adhesion and of good solder wettability can thus be carried out without carrying out a special preliminary process for a substrate of aluminium nitride.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-217421

(43) 公開日 平成5年(1993)8月27日

(51) Int. C1.⁵

H 01 B 1/16

C 04 B 37/02

H 05 K 1/09

識別記号

府内整理番号

F I

Z 7244-5 G

B

Z 6921-4 E

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 8

(全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平4-22220

(22) 出願日

平成4年(1992)2月7日

(71) 出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72) 発明者 平井 直樹

堺市築港八幡町1番地 新日本製鐵株式会
社堺製鐵所内

(72) 発明者 岡本 晃

堺市築港八幡町1番地 新日本製鐵株式会
社堺製鐵所内

(74) 代理人 弁理士 茶野木 立夫 (外1名)

(54) 【発明の名称】メタライズ用組成物

(57) 【要約】

【目的】 本発明はセラミックスパッケージや混成集積回路 (ハイブリッド IC) に利用される特に窒化アルミニウムを主成分とするセラミックス基板に適したメタライズ用組成物を提供するもの。

【構成】 銅粉末とガラス粉末とからなるメタライズ用組成物において、ガラス粉末としてピスマスの酸化物、酸化ケイ素、酸化ホウ素、鉛の酸化物、酸化アルミニウム等からなる混合粉末を予め溶融しガラス化したもの用いることを特徴とする。更に前記ガラス粉末に、クロムの酸化物、酸化カルシウム、酸化亜鉛、チタンの酸化物のうちの一種もしくは二種以上を添加し混合し、ピスマスの安定化を図ることを特徴とする。

【効果】 窒化アルミニウム基板に対しても特別な予備処理を行うことなく密着性に優れ、ハンダ濡れ性の良いメタライズが可能となる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 銅粉末80～95重量%とガラス粉末5～20重量%からなるメタライズ用組成物において、前記ガラス粉末として、ビスマスの酸化物、酸化ケイ素、酸化ホウ素、鉛の酸化物、酸化アルミニウム等からなる混合粉末を予め溶融しガラス化したものを用いることを特徴とするメタライズ用組成物。

【請求項2】 ガラス粉末が、ビスマスの酸化物、酸化ケイ素、酸化ホウ素、鉛の酸化物、酸化アルミニウムに加えてクロムの酸化物、酸化カルシウム、酸化亜鉛、チタンの酸化物のうちの一種もしくは二種以上を添加し混合した粉末を予め溶融しガラス化したものからなることを特徴とする請求項1記載のメタライズ用組成物。

【請求項3】 ガラス粉末が、酸化ビスマス(Bi_2O_3)50～70重量%、酸化ケイ素(SiO_2)2～7重量%、酸化ホウ素(B_2O_3)5～10重量%、酸化鉛(PbO)5～15重量%、酸化アルミニウム(Al_2O_3)2～4重量%、酸化クロム(Cr_2O_3)5～10重量%、酸化カルシウム(CaO)2～5重量%、酸化亜鉛(ZnO)1～2重量%、酸化チタン(TiO_2)0～2重量%の混合組成で構成されてなることを特徴とする請求項1又は2記載のメタライズ用組成物。

【請求項4】 ガラス粉末として、タンゲステン(W)、モリブデン(Mo)の各酸化物のうち少なくとも一種を、多くとも前記各酸化物の酸化ビスマスに対する固溶限まで添加混合することを特徴とする請求項1、2又は3記載のメタライズ用組成物。

【請求項5】 ガラス粉末として、カドミウム(Cd)、ストロンチウム(Sr)の各酸化物のうち少なくとも一種を、多くとも前記各酸化物の酸化ビスマスに対する固溶限まで添加混合することを特徴とする請求項1、2又は3記載のメタライズ用組成物。

【請求項6】 ガラス粉末として、バナジウム(V)、ニオブ(Nb)、タンタル(Ta)、リン(P)の各酸化物のうち少なくとも一種を、多くとも前記各酸化物の酸化ビスマスに対する固溶限まで添加混合することを特徴とする請求項1、2又は3記載のメタライズ用組成物。

【請求項7】 ガラス粉末として、ジルコニウム(Zr)、セリウム(Ce)、テルリウム(Te)の各酸化物のうち少なくとも一種を、多くとも前記各酸化物の酸化ビスマスに対する固溶限まで添加混合することを特徴とする請求項1、2又は3記載のメタライズ用組成物。

【請求項8】 ガラス粉末として、アンチモン(Sb)、ルテチウム(Lu)、サマリウム(Sm)、ランタン(La)の各酸化物のうち少なくとも一種を、多くとも前記各酸化物の酸化ビスマスに対する固溶限まで添加混合することを特徴とする請求項1、2又は3記載のメタライズ用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、セラミックスパッケージや混成集積回路(ハイブリッドIC)に利用されるメタライズ用組成物に関し、特に窒化アルミニウム(AlN)を主成分とする窒化物セラミックス(以下AlN系セラミックスと云う)に適したメタライズ用組成物を提供し、セラミックスへの金属の密着の信頼性を向上させるものである。

【0002】

10 【従来の技術】セラミックスパッケージやハイブリッドIC用のセラミックス基板としては、酸化アルミニウム(以下アルミナ基板と言う)が一般的に用いられている。このセラミックス基板に導体回路を形成する方法としては主に厚膜技術が用いられている。厚膜技術は、導体用金属粉末と、酸化物粉末を有機物中に分散させペースト状にしたものを、スクリーン印刷によってセラミックス基板上に回路状に印刷塗布し、その後焼成を行うことによって導体回路を形成する方法である。

【0003】 例え前記アルミナ基板に銅(Cu)導体

20 回路を形成する方法は次のようにある。Cu粉末と、酸化鉛(PbO)、酸化ホウ素(B_2O_3)、酸化ケイ素(SiO_2)を主成分とする酸化物粉末とを、エチルセルロースを主成分とする有機物中に分散させたペーストを、スクリーン印刷によってアルミナ基板に印刷する。この基板を、先ず酸素濃度数十ppmの窒素ガス気流中200～300℃に通し、有機物の燃焼除去を行う。連続して酸素濃度数ppm以下にした窒素ガス気流中800～900℃で処理し、Cuを焼結させるとともに、酸化物を溶融させ、Cuをアルミナ基板上に焼き付ける。この時酸化物によって金属導体とセラミックス基板は良好な密着が得られる。この酸化物はその殆どがガラス化されていることが多いが、結晶状態の酸化物、あるいはそれらの混合粉末も一部含んでいる。このガラス、及び結晶状態の酸化物、およびその混合粉末を総称して以下フリットと言うことにする。

【0004】 従来のメタライズ用組成物のフリット成分

30 としては、上述のごとく PbO - B_2O_3 - SiO_2 系を主成分とするものが多く、例えば特公昭60-27123号公報では PbO 、 PbF_2 、 B_2O_3 、 SiO_2 、 Al_2O_3 等を成分とするガラス結合剤粉末が示されている。また特公昭60-37562号公報には ZnO - B_2O_3 - SiO_2 系ガラスが開示されている。その他のメタライズ用組成物への添加成分として Bi_2O_3 や CdO などが知られている。これらはガラスフリットを低粘度化、低融点化するために添加される。

【0005】 近年セラミックス基板に搭載されるICの高集積化、ハイパワー化が進み、セラミックス基板に対しては高熱伝導性が要求され、 Al_2O_3 セラミックスに代わってAlN系セラミックスが用いられ始めてきて50 いる。ところがこのAlN系セラミックスに対するメタ

ライズは、前述した Al_2O_3 セラミックスに用いられてきたメタライズ用組成物をそのまま適用しても、十分な密着強度が得られないのが実体であった。このため AlN 系セラミックスの表面を予め酸化するなどの事前処理を行い、密着強度を上げる方法がとられていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】前述したように AlN 系セラミックスの厚膜メタライズは従来、 Al_2O_3 セラミックスに用いられてきたメタライズ用組成物をそのまま適用する手段しかなく、このため AlN 系セラミックス表面を酸化させる等の事前の表面処理が必要となり、製造コストの高騰に繋がっていた。またこの表面処理は AlN 系セラミックスの特性低下の要因ともなっていた。

【0007】本発明は、アルミナ基板に加えて、 AlN 系セラミックスに対しても前述した表面処理を施すことなく、密着強度が高く、信頼性に優れたメタライズが可能なメタライズ用組成物の提供をその課題とするものである。

【0008】本発明者等は、アルミナ基板に用いられている従来のメタライズ用組成物を、表面処理の成されていない AlN 系セラミックス基板にそのまま適用した場合の密着強度の低下原因について、多くの実験を行い次の現象を知見した。前述したようにセラミックス基板上に厚膜技術によるメタライズを行うとメタライズ層は、セラミックス基板を接合しているフリット層と、表層部の金属層とに分離されるが、 AlN 系セラミックスに従来のメタライズ用組成物を適用し、メタライズを行うと、前記フリット層に気泡が多数観察され、この気泡のために金属層とセラミックス基板との実質接合面積が減少して、密着強度が低下したものと推定された。

【0009】ところで従来のメタライズ用組成物中のフリットは、酸化ケイ素 (SiO_2)、酸化ホウ素 (B_2O_3)、酸化鉛 (PbO) を主成分として含むことが開示されていることを先に述べたが、更に Al_2O_3 セラミックスとの密着性やハンダ濡れ性を良くするために、酸化ビスマス (Bi_2O_3) が添加されることも示されている。ところが Bi_2O_3 は以下に示すように容易に AlN と反応して N_2 を発生するため、金属とセラミックスを接合するフリット層に火ブクレが生じて前述の気泡となり、密着性を低下することが解った。

$\text{Bi}_2\text{O}_3 + 2\text{AlN} \rightarrow 2\text{Bi} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{N}_2 \uparrow$
この結果から、 Bi_2O_3 を含有しないメタライズ用組成物が有効ではないかと考えられた。前述の特公昭60-27123号公報では、別の目的から Bi_2O_3 などの成分を含まないメタライズ用組成物が開示されているが、このメタライズ用組成物が AlN 系セラミックス基板に適用可能か否かは明示されていない。

【0010】本発明者等は、更に多くの実験を重ねた結果、ハンダ濡れ性改善の点において、 Bi_2O_3 が導体

厚膜メタライズ用フリットの重要な成分であることを知見した。本発明は前記知見に基づき AlN 系セラミックスに対しても Bi_2O_3 を積極的に活用し、しかも前述した従来の問題点を効果的に解決しようとするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明は、銅粉末とガラス粉末からなるメタライズ用組成物において前記ガラス粉末として、酸化ケイ素（以下 SiO_2 と云う）、酸化ホウ素（以下 B_2O_3 と云う）、 PbO 、 Pb_2O 等の鉛の酸化物（以下、これらの鉛の酸化物を代表して PbO で説明する）、酸化アルミニウム（以下 Al_2O_3 と云う）等の主要成分の粉末に、 Bi_2O_3 、 Bi_2O_5 等のビスマスの酸化物（以下、これらのビスマスの酸化物を代表して Bi_2O_3 で説明する）を混合し、この混合粉末を予め溶融しガラス化させたものを用いることを第一の特徴とするものである（この第一の特徴に基づくガラスを、以下基本成分ガラスと云う）。

【0012】即ち従来のメタライズ組成物では前記主要成分からなるフリットに、 Bi_2O_3 を単独に添加していたものを、本発明においては前記主要成分のガラス化する前の粉末に Bi_2O_3 を添加混合し、それらと同時に溶融してガラス化することによりガラス中の Bi_2O_3 の安定化を図り、 AlN 系セラミックスとの密着性を改善することに成功したものである。

【0013】また前記基本成分ガラスに、 Cr_2O_3 、 CrO 、 CrO_3 等のクロムの酸化物（以下、これらのクロムの酸化物を代表して Cr_2O_3 で説明する）、酸化カルシウム（以下 CaO と云う）、酸化亜鉛（以下 ZnO と云う）、 TiO_2 、 TiO 等のチタンの酸化物（以下これらのチタンの酸化物を代表して TiO_2 で説明する）のうちの一種もしくは二種以上を添加混合し、予め溶融しガラス化させたことを第二の特徴とする。

【0014】前記 Al_2O_3 及び CaO は、主に前述の基本成分のガラスを安定化する働きをし、 Cr_2O_3 、 ZnO 、 TiO_2 は、主にガラスが溶融して AlN 系セラミックスと密着した後、 Bi_2O_3 と AlN 系セラミックスとの反応を抑制するために、ガラスを結晶化させる働きをするものであって、それらは用途に応じて適宜選定し、組合せて用いればよい。このように前記基本成分ガラスに、 Cr_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 TiO_2 等を適宜添加混合し、予め溶融することによって、 Bi_2O_3 の更に安定化を図ることが可能となる。

【0015】ところで本発明によるメタライズ用組成物は、前述のように銅粉末とガラス粉末からなり、このガラス粉末は銅とセラミックスを接合するバインダーとしての働きをする。本発明によるガラス粉末で十分な接合強度を得るには、銅粉末とガラス粉末の総重量に対し、ガラス粉末を少なくとも 5 重量%以上添加混合することが必要である。一方過剰のガラス粉末の添加は、メタ

イズ膜のハンド濡れ性を低下させることに繋がり、20重量%以下に調整することが好ましい。

【0016】このようなメタライズ用組成物において前記 $B_{i_2}O_3$ の機能を最大限に発揮させ、かつ AlN 系セラミックスに対しても密着性を良好にするために、前述したガラス粉末の各成分の配合割合を下記範囲にすることを第三の特徴とする。即ち $B_{i_2}O_3$ が50～70重量%、 SiO_2 が2～7重量%、 B_2O_3 が5～10重量%、 PbO が5～15重量%、 Al_2O_3 が2～4重量%、 Cr_2O_3 が5～10重量%、 CaO が2～5重量%、 ZnO が1～2重量%、 TiO_2 が0～2重量%の混合組成で構成されてなることを特徴とする。

【0017】 $B_{i_2}O_3$ は前述したようにハンド濡れ性改善のために重要な成分であり、この機能を発揮させるためには少なくとも50重量%以上配合させる必要がある。しかし過剰の混合はガラス中で $B_{i_2}O_3$ 自体の安定化を阻害することから、多くとも70重量%以下とすることが望ましい。ところで前述のごとくビスマスの酸化物はいくつかの化学量論比のものがある。前述した第三の特徴における B_2O_3 の重量%は、ビスマスの酸化物が $B_{i_2}O_3$ の化学式のものの場合で表している。従つてそれを例えば $B_{i_2}O_5$ の化学式のもので添加する場合は、等量の B_i が添加されるように換算して前述した重量%を修正した値とすればよい。

【0018】また以下に説明する鉛の酸化物、クロムの酸化物、チタンの酸化物等についても、代表例で示した化学式のもの以外の化学量論比の酸化物を添加する場合にも、同様に等量の元素が添加されるように換算した修正した値とすればよい。

【0019】 SiO_2 、 B_2O_3 、 PbO はガラス形成酸化物として従来の技術でも知られているように、前述した範囲とすることが必要である。 Al_2O_3 、 CaO はガラスを安定化するために各々2重量%以上が必要である。しかしながら逆に Al_2O_3 が4重量%、 Ca

O が5重量%を超えるとガラス化し難い。また、前述した AlN 系セラミックスとの反応を抑制するためには Cr_2O_3 が5重量%以上、 ZnO が1重量%以上が好ましい。

【0020】しかしながら Cr_2O_3 が10重量%以上、 ZnO が2重量%を超えるとガラス化の阻害要因となる。 TiO_2 は、前記ガラス粉末のメタライズした後の結晶化を促進することに効果があり、必要に応じて添加混合されるが、その混合割合は2重量%以下に抑えることが好ましい。

【0021】また $B_{i_2}O_3$ の更なる安定化のために、本発明では $B_{i_2}O_3$ に固溶する酸化物がガラスに添加される。固溶させる酸化物としては、金属元素をRとしたとき、請求項4に記載されるタンゲステン、モリブデンなどの RO_3 型酸化物、請求項5に記載されるカドミウム、ストロンチウムなどの RO 型酸化物、請求項6に記載されるバナジウム、ニオブ、タンタル、リンなどの R_2O_5 型酸化物、請求項7に記載されるジルコニア、セリウム、テルリウムなどの RO_2 型酸化物、請求項8に記載されるアンチモン、ルテチウム、サマリウム、ランタンなどの R_2O_3 型酸化物のいずれでもよく、 AlN 系セラミックス中の添加助剤成分に応じてこれらの中から適切なものを選択し、用いればよい。そしてこれらの酸化物は、多くとも $B_{i_2}O_3$ への固溶限までの添加で十分な効果を示す。

【0022】

【実施例】本発明に基づくガラス粉末と、従来のフリットを用いてメタライズの性能を調査した。表1はその調査結果の一例を示すもので、No. 1～6が本発明に基づくガラス粉末、No. 7が比較例としての従来の一般的な組成を示す。

【0023】

【表1】

試料 No	1	2	3	4	5	6	7
B ₂ O ₃	68.2	66.3	68.0	67.5	67.7	66.9	68.2
SiO ₂	3.7	3.6	3.7	3.7	3.7	3.6	3.7
B ₂ O ₃	8.5	8.3	8.5	8.4	8.4	8.3	8.5
PbO	7.7	7.5	7.7	7.6	7.6	7.6	7.7
組 A ₂ O ₃	2.1	2.0	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
Cr ₂ O ₃	7.0	6.8	7.0	6.9	7.0	6.9	7.0
CaO	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
ZnO	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.3	0.4
TiO ₂	0.4	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3	0.4
成 WO ₃		2.7					
SrO			0.3				
V ₂ O ₅				1.1			
ZrO ₂					0.8		
La ₂ O ₃						2.0	

AlN系セラミックス基板

性 ハンダ濡れ性	95	90	90	90	90	90	95
密着強度	3	2.5	3	2.5	3	2.5	1

事前表面処理AlN系

能セラミックス基板

性 ハンダ濡れ性	95	90	90	90	90	90	95
密着強度	3	3	3	3	3	2.5	3

酸化物組成：重量%

ハンダ濡れ性：ハンダ広がり面積%

密着強度：kg (2mm×2mm当たり)

【0024】No. 1～6は、各酸化物を所定の重量%で混合し、1300℃で2時間溶融したのち、急冷してガラス化させた。調製したガラスは、平均粒径5μmに粉碎しガラス粉末とした。一方、比較例のNo. 7は、先ずB₂O₃を除く各酸化物を所定の重量%で混合し、1300℃で2時間溶融したのち、急冷してガラス化させ、平均粒径5μmに粉碎して基本ガラスとし、これに平均粒径2μmのB₂O₃を添加混合してフリットとした。

【0025】調製したNo. 1～7を、平均粒径2μmの銅粉末8.5重量%に対し1.5重量%加えよく混合する。

40 この混合粉末8.5重量%に、エチルセルロース1.0重量%とテルピネオール9.0重量%からなる有機物バインダーを1.5重量%加え、ロールミルによって混練してペーストを作成した。

【0026】次にNo. 1～7を含む各ペーストを、一つはAlN系セラミックス基板に、もう一つは1100℃で60分酸化させたAlN系セラミックス基板（以下事前表面処理AlN系セラミックス基板と云う）に、スクリーン印刷によって塗布（膜厚み約2.0μm）した。その後有機物バインダーを、真空中120℃×10分で乾燥し、続いて窒素雰囲気で800℃×10分間焼成を行

った。印刷塗布した膜の形状は $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ と $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ である。 $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ 膜でハンドラ漏れ性を評価し、 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 膜には直径 0.8mm の銅ワイヤをハンドラ付けして90度ピール試験を行った。ハンドラ漏れ性および90度ピール試験の結果を表1に併せて示した。

【0027】A1N系セラミックス基板に対し、No. 1～6は、ハンドラ漏れ性が90%以上、密着強度は $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 当たりの90度ピール試験で $2.5 \sim 3\text{kg}$ であった。これに対し比較例のNo. 7では、ハンドラ漏れ性は95%で本発明のNo. 1～6と殆ど変わらないものの、ピール強度は 1kg と大幅に低い値であった。メタライズ層の剥離はフリットNo. 1～7のいずれも前述した銅層とフリット層の間でおきた。

【0028】その破面のフリット層側を観察すると、No. 7は気泡が多数見られたが、No. 1～6はそれと比較してほぼ緻密な層になっていたことから、密着強度が向上したものと思われる。産業上セラミックスパッケージやHICに利用される導体厚膜のハンドラ漏れ性は90%以上、密着強度は $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 当たり 2kg 以上あれば十分実用に耐えるとされている。

【0029】従って本発明によるメタライズ用組成物は直接A1N系セラミックス基板に適用でき、本発明によってA1N系セラミックス基板の特性を損なうことなく、かつA1Nセラミックス基板の表面処理にともなうコストをも削減できた。しかし従来のNo. 7は密着強度

において不十分であることが再確認された。

【0030】一方、事前表面処理A1N系セラミックス基板に対しては、表面に Al_2O_3 の酸化膜が形成されていることから、No. 1～7のいずれもハンドラ漏れ性が90%以上、密着強度は $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 当たり $2.5 \sim 3\text{kg}$ が得られていることが判り、従来のフリットでも、事前表面処理を行えば実用に耐えることができる。

【0031】また本発明に基づくNo. 1～6でも密着強度は $2.5 \sim 3\text{kg}$ 、ハンドラ漏れ性も90%以上が得られており、本発明によるメタライズ用組成物が Al_2O_3 セラミックス基板に対しても問題なく利用できることが確認された。

【0032】

【発明の効果】従来のメタライズ用組成物は Al_2O_3 セラミックスを対象としたものであり、A1N系セラミックスに対して必ずしも良好でない。その原因是、メタライズ用組成物中のフリットとA1Nとの反応によるものであった。本発明は新しいフリット成分によるメタライズ用組成物を提供し、その解決を図ったものである。

【0033】本発明によってA1N系セラミックスに対して高い密着性をもつメタライズが可能となる。本発明によるメタライズ用組成物が、既存の Al_2O_3 セラミックス用のメタライズと同等の特性を有することで、A1N系窒化物セラミックスを電子回路基板に利用した場合の信頼性を高めることができる。